

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071115

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. C01G 45/00
 C01G 49/00
 C01G 51/00
 C01G 53/00
 H01M 4/02
 H01M 4/58
 H01M 10/40

(21)Application number : 10-187031

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : IWATA HIDEKAZU
 TAKAHASHI KENICHI
 MORI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 09162131 Priority date : 19.06.1997 Priority country : JP

(54) LITHIUM MANGANESE-BASED OXIDE, HAVING SPINEL STRUCTURE AND
 CONTAINING ANOTHER KIND OF ELEMENT, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the elution of Mn in an organic electrolytic solution of a lithium secondary battery by using a lithium manganese-based oxide having a spinel structure of a specific chemical composition containing at least another kind of element other than Li and Mn as a material of a positive electrode.

SOLUTION: This lithium manganese-based oxide having a spinel structure is represented by the formula [the interior of { } denotes the position of an oxygen tetrahedron in the structure; the interior of [] denotes the position of an oxygen octahedron in the structure; $0 < (x) = 0.33$; $0 < (y) = 1$; $-0.5 < (d) < 0.8$] and contains at least another element (M) other than Li and Mn. The crystal structure is a cubic crystal and the lattice constant (a) is ≈ 8.19 and ≈ 8.24 Å. The other element M is selected from Be, Mg, Ca, Y, Ti, V, Cr, Fe, Cu, B, Al, Si, Pb, P and the like.



Furthermore, the oxide preferably has 1-50 μ m average agglomerated particle diameter, 0.1-5 m²/g BET specific surface area and ≈ 3 μ m average primary particle diameter. The lithium manganese-based oxide containing the other element is produced by mixing respective compounds of the Mn, Li and the other element and baking the resultant mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

: [Date of sending the examiner's decision of rejection]

• [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71115

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

49/00

49/00

A

51/00

51/00

A

53/00

53/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

審査請求 未請求 請求項の数21 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-187031

(22) 出願日

平成10年(1998) 6月18日

(31) 優先権主張番号

特願平9-162131

(32) 優先日

平 9 (1997) 6月19日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 岩田 英一

山口県新南陽市政所 4 丁目 6 番 2 - 212号

(72) 発明者 高橋 健一

山口県新南陽市土井 2 丁目15番 4号

(72) 発明者 毛利 隆

山口県光市虹ヶ浜 2 丁目 9 番27号

(54) 【発明の名称】 他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物およびその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 L i 二次電池用の正極材料として、有機電解液中でのMn 溶出を抑制した高性能なスピネル構造リチウムマンガン系酸化物および該リチウムマンガン系酸化物を正極に用いた高性能なリチウム二次電池を提供する。

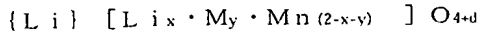
【解決手段】 以下の組成で表され、L i およびMn 以外の少なくとも1 種類他種元素 (M) を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

$\{L i\} [L i_x \cdot M_y \cdot M n_{(2-x-y)}] O_{4+d}$

(ただし、 {} 内は構造中の酸素四面体位置、 [] 内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33$, $0 < y \leq 1.0$, $-0.5 < d < 0.8$, MはL i およびMn 以外の元素)。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】以下の組成で表され、Li および Mn 以外の少なくとも 1 種類の他種元素 (M) を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。



(ただし、{ } 内は構造中の酸素四面体位置、[] 内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33$, $0 < y \leq 1.0$, $-0.5 < d < 0.8$, M は Li および Mn 以外の元素)

【請求項 2】結晶構造が立方晶であり、その格子定数 a が、 8.19 \AA 以上、 8.24 \AA 以下である請求項 1 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 3】該 M 元素は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb および Bi の群から選択された少なくとも 1 種の元素であることを特徴とする請求項 1 および 2 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 4】平均凝集粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積が $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1～3 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

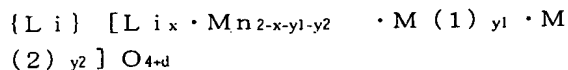
【請求項 5】平均一次粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～4 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 6】M が Cr であることを特徴とする請求項 1～5 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 7】請求項 6 において、 $0 < x \leq 0.15$, $0.02 \leq y \leq 0.2$ であることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 8】請求項 1～5 に記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物において、Li および Mn 以外の他種元素 M が 2 種類の元素 (M

(1), M (2)) であり、下記の式で表される他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。



(ただし、{ } 内は構造中の酸素四面体位置、[] 内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33$, $0 < y_1 + y_2 \leq 1.0$, $-0.5 < d < 0.8$)

【請求項 9】含有する他種元素の 1 種 M (1) が Cr であることを特徴とする請求項 8 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 10】含有する他種元素のうち M (1) が Cr であり、M (2) が遷位金属であることを特徴とする請求項 8 および 9 記載の他種元素を含有するスピネル構造

リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 11】含有する他種元素のうち M (1) が Cr であり、M (2) が Fe であることを特徴とする請求項 8～10 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 12】 $0 < x \leq 0.15$, $0 < y_1 \leq 0.2$, $0 < y_2 \leq 0.2$ であることを特徴とする請求項 11 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物。

【請求項 13】マンガン化合物とリチウム化合物と含有他種元素の化合物を混合、焼成することにより他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を製造する方法において、原料マンガン化合物として平均凝集粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるマンガン酸化物を用いることを特徴とする請求項 1～12 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 14】請求項 13 記載の原料マンガン化合物の成形密度が 2.7 g/cm^3 以上であることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 15】請求項 13 および 14 記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、原料マンガン化合物に含まれる Na, K 量が 500 ppm 以下であることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 16】請求項 13～15 に記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、原料リチウム化合物の BET 比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 17】請求項 16 に記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、原料リチウム化合物として炭酸リチウムを用いることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 18】請求項 13～17 に記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、焼成温度が $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ であり、焼成雰囲気が大気中であることを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 19】請求項 13～18 に記載の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法において、マンガン化合物とリチウム化合物と含有他種元素の化合物を混合した後、造粒してから焼成することとを特徴とする他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法。

【請求項 20】正極、負極、Li を含む電解質を溶解し

た非水電解液およびセパレーターからなるLi二次電池において、請求項1～12記載の他種元素を含有スピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として使用することを特徴とするLi二次電池。

【請求項21】請求項20のLi二次電池において、電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離する炭素系材料を負極活物質とすることを特徴とするLi二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はLiおよびMn以外の他種元素(M)を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物およびその製造方法並び用途に関するものである。

【0002】マンガン酸化物は、電池活物質として、古くから使用されている材料である。マンガンとリチウムの複合物質であるリチウムマンガン酸化物は、および該リチウムマンガン酸化物のマンガンの一部を他種元素と置換したリチウムマンガン系酸化物は、高出力、高エネルギー密度が達成できるリチウム二次電池の正極活物質として、近年注目されている材料である。

【0003】

【従来の技術】リチウム二次電池用の正極材料は、電圧作動領域が高いこと、高放電容量であることおよびサイクル安定性が高いことが求められ、Liと各種金属、例えば、Co、Ni、Mn等、の複合酸化物が検討されている。

【0004】LiとMnの複合酸化物の一種であるスピネル構造の LiMn_2O_4 は、放電時に4V付近および3V付近に平坦部部分のある二段放電を示すことが知られ、4V付近の作動領域で可逆的にサイクルさせることができれば、高いエネルギーを取り出すことが期待できるため、正極活物質として有望であると考えられている。

【0005】しかしながら、近年、 LiMn_2O_4 構造中のMnが、リチウム二次電池正極として充放電を行うと、有機電解液中で溶出することがわかった。さらに、本発明者らの実験では、電解液系の種類にもよるが、充放電を行わなくとも、有機電解液中で LiMn_2O_4 を85℃で保存しただけでも構造中のMn量が1mol%程度も溶出し、溶出後には正極材料としての特性が著しく低下することがわかった。

【0006】これは、 LiMn_2O_4 をリチウム二次電池用正極として使用した場合、充放電を行わなくとも、長期間保存しただけで、構造中のMnが有機電解液中で溶出し、リチウム二次電池用正極として作動しなくなる可能性を示している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Li二次電池用の正極材料として、有機電解液中でのMn溶出を抑制した高性能なスピネル構造リチウムマンガン系

酸化物および該リチウムマンガン系酸化物を正極に用いた高性能なリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、以下の組成で表され、LiおよびMn以外の多種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物が上記目的を達成できることを見いだした。

【0009】

$\{\text{Li}\} [\text{Li}_x \cdot \text{M}_y \cdot \text{Mn}_{(2-x-y)}] \text{O}_{4+d}$

(ただし、 $\{\}$ 内は構造中の酸素四面体位置(8aサイト)、 $[\]$ 内は構造中の酸素八面体位置(16dサイト)を表す。 $0 < x \leq 0.33$, $0 < y \leq 1.0$, $-0.5 < d < 0.8$)。

【0010】このd値は、焼成雰囲気還元性雰囲気であれば、マイナスの値となり、酸化性雰囲気ではプラスの値となる。MはLiおよびMn以外の元素である。

【0011】さらに、本発明のLiおよびMn以外の他種元素(M)を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法および本発明のLiおよびMn以外の他種元素(M)を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として用いた高性能なリチウム二次電池を見出し、本発明を完成した。

【0012】

【作用】以下、本発明を具体的に説明をする。

【0013】本発明のLiおよびMn以外の他種元素(M)を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物は以下の組成である。

【0014】

$\{\text{Li}\} [\text{Li}_x \cdot \text{M}_y \cdot \text{Mn}_{(2-x-y)}] \text{O}_{4+d}$

(ただし、 $\{\}$ 内は構造中の酸素四面体位置、 $[\]$ 内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33$, $0 < y \leq 1.0$, $-0.5 < d < 0.8$, MはLiおよびMn以外の元素)

該M元素は、構造中の酸素四面体位置に存在し、生成物として結晶構造が立方晶のスピネル構造であり、その格子定数aが、8.19オングストローム以上、8.24オングストローム以下であるスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を形成するものが好ましい。

【0015】尚、立方晶以外のスピネル構造としては、正方晶等があるが、作動電位が低くなり、Li二次電池を構成した場合に取り出されるエネルギーが小さくなり好ましくない。

【0016】また、その格子定数aが上記範囲外となると、その構造中のマンガンが不安定となるため、Mn溶出量が大きくなり好ましくない。

【0017】該M元素は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, SbおよびBiの群から選択された少なくとも1種の元

素である。

【0018】さらに本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の平均凝集粒子径が1～50 μ mであり、且つ、BET比表面積が0.1～5m²/gであることが好ましい。

【0019】平均凝集粒子径が該範囲より大きい場合、またはBET比表面積が該範囲より小さい場合には、製造に高温が必要であり、また、電池活物質に使用した場合に高い性能が得られにくいため好ましくなく、逆に平均凝集粒子径が該範囲より小さい場合、またはBET比表面積が該範囲より大きい場合には、電池活物質に使用する場合に充填性が悪く、また構造中からMnが溶出しやすい等の問題が生じやすく好ましくない。

【0020】また、本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の平均一次粒子径は3 μ m以下であることが好ましい。該範囲より大きい場合、電池活物質などに使用した場合に高い性能が得られにくいため好ましくない。

【0021】本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の他種元素の量を表すyは、 $0 < y \leq 1.0$ であり、2種以上の他種元素を含有する場合には、各他種元素の含有量を $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ とし、 $0 < y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n \leq 1.0$ である。

【0022】該yのトータル量が1.0以上では充放電容量が少なくなり、好ましくない。本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物中のLiは構造中の酸素四面体位置と酸素八面体位置の両方に存在し、酸素四面体位置に存在する量を1とした場合の酸素八面体位置に存在する量xは $0 < x \leq 0.33$ である。

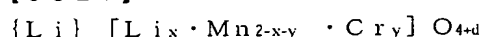
【0023】Liの総量が1未満の場合、スピネル構造の単相構造が得られないか、又は、有機電解液中へのMnの溶出量が大きくなり好ましくなく、該範囲よりも大きい場合も、充放電容量が小さくなり好ましくない。

【0024】該xの値は $0 \leq x \leq 0.15$ の場合、容量が大きく取れ、且つ、Mn溶出量が低く抑えられ、特に好ましい。

【0025】本発明のLiおよびMn以外の元素が1種の場合にはCrが好ましい。

【0026】他種元素がCrの場合には、その組成式は以下になる。

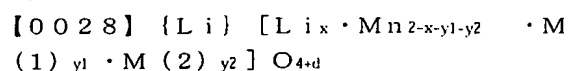
【0027】



(ただし、{ }内は構造中の酸素四面体位置、[]内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33, 0 < y \leq 1.0, -0.5 < d < 0.8$)

この場合、 $0 < x \leq 0.15, 0.02 \leq y \leq 0.2$ であることが好ましい。さらに、LiおよびMn以外の他種元素を2種(M(1), M(2))を含有する場合

は、下記の式で表される。

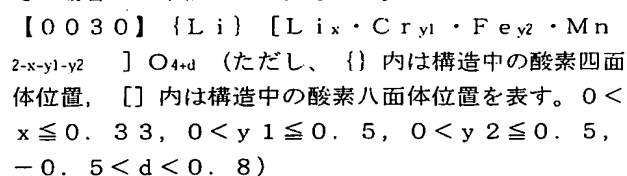


(ただし、{ }内は構造中の酸素四面体位置、[]内は構造中の酸素八面体位置を表す。 $0 < x \leq 0.33, 0 < y_1 + y_2 \leq 1.0, -0.5 < d < 0.8, M$

(1)およびM(2)はLiおよびMn以外の元素)

含有する他種元素の1種M(1)がCrであることが好ましく、M(2)は遷位金属であることが好ましい。

【0029】特に含有する他種元素のうちM(1)がCrであり、M(2)がFeであることはより好ましく、その場合には下記の式で表される。



該組成式において $0 < x \leq 0.15, 0 < y_1 \leq 0.2, 0 < y_2 \leq 0.2$ であることが好ましい。

【0031】以上のように本発明の他種元素を含有スピネル構造リチウムマンガン系酸化物は構造中の酸素四面体位置にLiを酸素八面体位置にLiとMnとさらにLiおよびMn以外の少なくとも1種類他種元素(M)を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物であり、さらには、電池活物質またはLi吸着材などに使用した場合に高性能となる粒子構造をもつものである。

【0032】前述の本発明の他種元素を含有スピネル構造リチウムマンガン系酸化物は、マンガン化合物とリチウム化合物と含有他種元素の化合物を混合、焼成することにより製造方法できる。

【0033】混合する化合物は酸化物、水酸化物、酸化水酸化物、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩および硫酸塩等のなかで焼成温度以下で酸化物を生成できるものであればよいが、特に、酸化物、水酸化物、酸化水酸化物、炭酸塩は反応性、廃ガスの環境へあたえる影響から好ましい。

【0034】原料マンガン化合物として平均凝集粒子径が0.5～50 μ mであるマンガン酸化物を使用することが必須であり、その原料マンガン化合物の成形密度が2.7g/cm³以上であるものを用いることが好ましい。

【0035】該範囲外のマンガン酸化物を用いることは本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の粉体特性を満足するものを得ることが難しいため好ましくない。

【0036】さらに原料マンガン化合物に含まれるNa, K量が500ppm以下であるものを用いるのが好ましく、該Na, K量が多いと生成物を電池活物質に使用した場合に高性能なLi二次電池を作成することが難しい。

【0037】本発明の他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造方法においては、原料リチウム化合物としてBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるリチウム化合物を用いることが好ましい。

【0038】リチウム化合物としては炭酸塩、硝酸塩、塩化物塩、水酸化物、酸化物等が例示され、特にBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸リチウムを用いれば、大気中でも容易に均一な他種元素を含有するスピネル構造リチウムマンガン系酸化物が製造でき非常に好ましい。

【0039】本発明の他種元素を含有スピネル構造リチウムマンガン系酸化物の製造における焼成温度は $500\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲から所望の粉体特性が得られるように適宜選択される。

【0040】焼成温度が該範囲外であると、生成物のBET比表面積および／または一次粒子径が所望の範囲となり難く好ましくない。

【0041】焼成時の雰囲気は、大気中及び酸素リッチ雰囲気の両方共、使用可能であるが、焼成炉の構造の容易さから、大気中が好ましい。

【0042】前記の製造条件において、次に示す方法を採用することが特に好ましい。

【0043】1. マンガン化合物とリチウム化合物及び他種元素の化合物を混合してから造粒した後、焼成する方法。

【0044】2. マンガン化合物とリチウム化合物とを混合、造粒、焼成した後、リチウム化合物および／または含有他種元素の化合物を混合、造粒した後、焼成する方法。

【0045】3. マンガン化合物、リチウム化合物及び含有他種元素の化合物を混合、造粒、焼成した後にマンガン化合物、リチウム化合物及び含有他種元素の化合物のいずれか1種を混合し造粒した後、焼成する。

【0046】さらに、原料を混合する場合均一にすることができれば、通常の方法のいかなる方法も採用でき、ロータリーキルン等のように混合しながら焼成することも好適である。

【0047】製造したスピネル構造リチウムマンガン系酸化物は適時、粉碎、分級を行うのが好ましい。

【0048】本発明では、前述のようにして製造したスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質として用いたLi二次電池を作製した。

【0049】本発明のリチウム二次電池で用いる負極活物質には、金属リチウム並びにリチウムまたはリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることができる。例えば、金属リチウム、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、リチウム／鉛合金および電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離する炭素系材料が例示され、電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離する炭素系材料が安全性および電池の特性の面から特に好適であ

る。

【0050】また、本発明のリチウム二次電池で用いる電解質としては、特に制限はないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、エーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものや、リチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0051】本発明のスピネル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0052】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器を示す。

【0053】本発明では、以上述べてきた正極活物質、負極活物質およびリチウム塩含有非水電解質を用いて、安定な高性能なリチウム二次電池を得ることができる。

【0054】以下実施例を述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0055】

【実施例】本発明の実施例および比較例における各測定は、以下の条件で実施した。

【0056】・XRDパターンは以下の条件で測定した。

【0057】

測定機種：マックサイエンス社 MXP-3

照射X線：Cu K α 線

測定モード：ステップスキャン

スキャン条件：毎秒0.04度

計測時間：3秒

測定範囲： 2θ として5度から80度

・組成分析はICP分光法で行った。

【0058】・Mn元素の酸化度はしゅう酸法で行った。

【0059】『スピネル構造リチウムマンガン系酸化物の合成』実施例および比較例として、以下の方法で合成した。

【0060】実施例1～5

他種元素MとしてCrを使用し、平均凝集粒子径が $20\mu\text{m}$ の MnO_2 （東ソー株式会社製電解二酸化マンガン）とBET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と平均凝集粒子径が $1\mu\text{m}$ の酸化クロム（ Cr_2O_3 ）をCrとMnの比率を変化させ、以下の組成式においてLi量をxの値が0.06（Li：（Li+Mn+Cr）=1.06：3.00）で一定になるように秤量し、乳鉢でよく混合した後、 450°C で24時間仮焼した後、 750°C で24時間焼成した。

【0061】

{Li} [$\text{Li}_{0.06} \cdot \text{Cr}_y \cdot \text{Mn}_{(2-0.06-y)}$] O_4

実施例3で得られたスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の粒子構造をSEMを用い、 $20,000$ 倍の倍率

で観察した写真を図2に示す。

【0062】この図から、実施例3で得られたスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の全ての粒子一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが明らかとなった。

【0063】又、得られたスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の構造が上記の化学式であることを、X線回折による格子定数値及びRietveld分析により推定した。

【0064】実施例6

実施例3において、最終の焼成温度を 750°C から 900°C に高くした以外は同一とした。

【0065】得られたスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の粒子構造をSEMを用い、20,000倍の倍率で観察した写真を図3に示す。

【0066】この図から、得られたスピネル構造リチウムマンガン系酸化物の一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子も含まれるいるが、平均一次粒子径は $3\mu\text{m}$ 以下であることが明らかとなった。

【0067】実施例7

実施例4においてLi量をxの値が0.02になるようにした以外は同一とした。

【0068】実施例8～10

実施例2～4においてCrのかわりにCoを使用した以外は同一とした。

【0069】なお、Co原料は塩基性炭酸コバルトを使用した。

【0070】実施例11～13

実施例2～4においてCrのかわりにNiを使用した以外は同一とした。

【0071】なお、Ni原料は塩基性炭酸ニッケルを使用した。

【0072】実施例14～16

実施例2～4においてCrのかわりにFeを使用した以外は同一とした。

【0073】なお、Fe原料は Fe_3O_4 を使用した。

【0074】実施例17

第一の他種元素M1としてCrを、第二の他種元素M2としてFe使用し、下記組成式において、Li量をxの

値が0.01 ($\text{Li} : (\text{Li} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Fe}) = 1.01 : 3.00$)、y1の値が0.1、y2の値が0.1になるように凝集粒子径が $20\mu\text{m}$ の MnO_2 、BET比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ である Li_2CO_3 、平均凝集粒子径 $1\mu\text{m}$ の Cr_2O_3 及び Fe_3O_4 を秤量し、乳鉢でよく混合した後、 450°C で24時間仮焼した後、 750°C で24時間焼成した。 $[\text{Li}] [\text{Li}_{0.01} \cdot \text{Cr}_{0.1} \cdot \text{Fe}_{0.1} \cdot \text{Mn}_{1.79}] \text{O}_4$

比較例1

凝集粒子径が $20\mu\text{m}$ の MnO_2 （東ソー株式会社製電解二酸化マンガン）とBET比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ である炭酸リチウムを $x=0.0$ ($\text{Li} : \text{Mn} = 1.00 : 2.0$) となるように秤量し、乳鉢でよく混合した後、 450°C で24時間仮焼した後、 750°C で24時間焼成した。

【0075】生成物はJCPDSカード35-782の LiMn_2O_4 と同様のパターンを示した。

【0076】比較例2

比較例1で $x=0.06$ ($\text{Li} : \text{Li} + \text{Mn} = 1.06 : 3.0$) とした以外は比較例1と同一の条件で行った。

【0077】比較例3

比較例1で $x=0.10$ ($\text{Li} : \text{Li} + \text{Mn} = 1.10 : 3.0$) とした以外は比較例1と同一の条件で行った。

【0078】比較例4

$\text{Li} : \text{Cr} : \text{Mn} = 0.95 : 0.2 : 1.80$ となるように混合し、比較例1の条件で焼成した。

【0079】実施例および比較例の生成物は比較例4以外は立方晶のスピネル構造単相であった。

【0080】『Mn溶出試験』実施例および比較例で作製したリチウムマンガン系酸化物を各3gを六フッ化リン酸リチウムを1モル/ dm^3 の濃度でエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解した電解液15mlに含浸し、 85°C 、100時間保持した後、電解液中のMn量をICP分光法により分析した。

【0081】結果を表1に示した。

【0082】

【表1】

| | Li量 (x) | 他種元素 | | Mn溶出量 (mol%) | 格子定数 (Å) | BET (m ² /g) | 初期容量 (mAh/g) | 容量維持率(%) 室温 50℃ | 溶出試験維持率 (%) |
|-------|------------|------|------|-----------------|-------------|----------------------------|-----------------|--------------------|----------------|
| | | M | y | | | | | | |
| 実施例1 | 0.06 | Cr | 0.01 | 0.65 | 8.237 | 1.75 | 120 | -- -- | -- |
| 実施例2 | 0.06 | Cr | 0.02 | 0.49 | 8.235 | 1.58 | 120 | -- -- | -- |
| 実施例3 | 0.06 | Cr | 0.1 | 0.09 | 8.230 | 2.31 | 108 | 99 94 | 90 |
| 実施例4 | 0.06 | Cr | 0.2 | 0.11 | 8.223 | 1.83 | 94 | 99 95 | 95 |
| 実施例5 | 0.06 | Cr | 0.4 | 0.14 | 8.209 | 1.80 | 63 | 97 95 | 95 |
| 実施例6 | 0.06 | Cr | 0.1 | 0.07 | 8.237 | 0.90 | 103 | 99 94 | 90 |
| 実施例7 | 0.02 | Cr | 0.2 | 0.20 | 8.242 | 2.11 | 115 | 95 90 | 85 |
| 実施例8 | 0.06 | Co | 0.02 | 0.64 | 8.231 | 1.41 | 120 | -- -- | -- |
| 実施例9 | 0.06 | Co | 0.1 | 0.52 | 8.228 | 1.60 | 108 | 96 91 | 81 |
| 実施例10 | 0.06 | Co | 0.2 | 0.49 | 8.196 | 1.43 | 93 | 96 92 | 85 |
| 実施例11 | 0.06 | Ni | 0.02 | 0.62 | 8.234 | 1.56 | 117 | -- -- | -- |
| 実施例12 | 0.06 | Ni | 0.1 | 0.23 | 8.219 | 1.73 | 93 | 95 92 | 88 |
| 実施例13 | 0.06 | Ni | 0.2 | 0.13 | 8.202 | 1.66 | 63 | 96 92 | 90 |
| 実施例14 | 0.06 | Fe | 0.02 | 0.49 | 8.235 | 1.68 | 120 | 90 88 | 81 |
| 実施例15 | 0.06 | Fe | 0.1 | 0.31 | 8.237 | 2.11 | 108 | 92 90 | 85 |
| 実施例16 | 0.06 | Fe | 0.2 | 0.18 | 8.234 | 2.12 | 93 | 99 95 | 96 |
| 実施例17 | 0.01 | Cr | 0.1 | 0.05 | 8.239 | 1.88 | 107 | 99 95 | 94 |
| | | Fe | 0.1 | | | | | | |
| 比較例1 | 1.00 | -- | 0.0 | 1.06 | 8.242 | 1.80 | 130 | 90 60 | 60 |
| 比較例2 | 1.06 | -- | 0.0 | 0.84 | 8.234 | 1.75 | 123 | 94 83 | 75 |
| 比較例3 | 1.10 | -- | 0.0 | 0.83 | 8.219 | 1.62 | 106 | 95 84 | 76 |
| 比較例4 | 0.95 | Cr | 0.2 | 0.95 | --- | 1.70 | --- | -- -- | -- |

【0083】『電池の構成』実施例および比較例で得られたリチウムマンガン系酸化物および前記Mn溶出試験後の試料を用いて電池試験を行った。電池試験は試料と導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物（商品名：TAB-2）を、重量比で2：1の割合で混合した。混合物を1ton/cm²の圧力で、メッシュ（SUS 316）上にペレット状に成形した後、200℃で24時間減圧乾燥した。

【0084】この様にして得られたペレットを図1の3の正極に用い、図1の5の負極にはリチウム箔（厚さ0.2mm）から切り抜いたリチウム片を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウムを1mol/dm³の濃度でプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に溶解した溶液を図1の4のセパレーターに含浸させ、また、負極に電気化学的にリチウムイオンを挿入・脱離する炭素系材料を使用して図1に示した電池を構成した。

【0085】『電池特性の評価』実施例および比較例で作製したリチウムマンガン系酸化物を正極活物質に用いて電池を作製し、1.0mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.5Vから3.5Vの間で充放電を繰り返した。

【0086】試験温度は室温と50℃で実施した。

【0087】表1に初期容量、容量維持率（10サイク

ル目に対する50サイクル目の放電容量の%）および溶出試験維持率（溶出試験後の容量の溶出試験前の初期容量に対する%）を示した。

【0088】

【発明の効果】本発明のスピンル構造リチウムマンガン系酸化物は、有機溶媒中でMn溶出が少なく、長期保存後も安定した充放電サイクル性を発揮し、さらに高温で充放電を行っても劣化が少ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスピンル構造リチウムマンガン系酸化物を正極活物質に用いて構成した電池を示す。

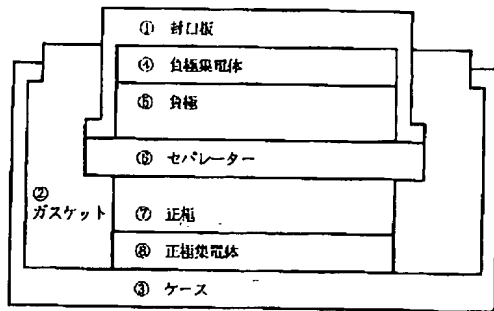
【符号の説明】

- 1：正極用リード線
- 2：正極集電用メッシュ
- 3：正極
- 4：セパレータ
- 5：負極
- 6：負極集電用メッシュ
- 7：負極用リード線
- 8：容器

【図2】実施例3で得られたスピンル構造リチウムマンガン系酸化物の粒子構造を示す写真である。

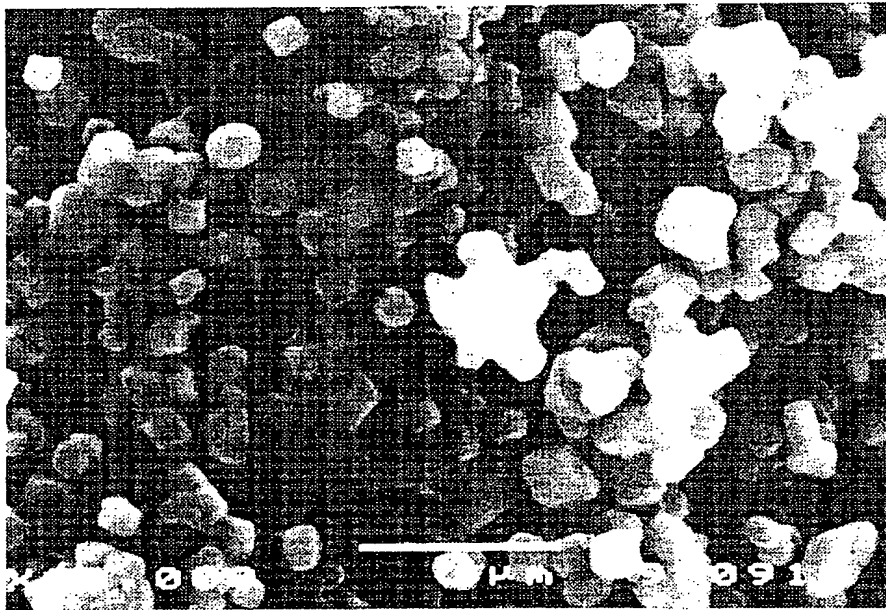
【図3】実施例6で得られたスピンル構造リチウムマンガン系酸化物の粒子構造を示す写真である。

【図1】



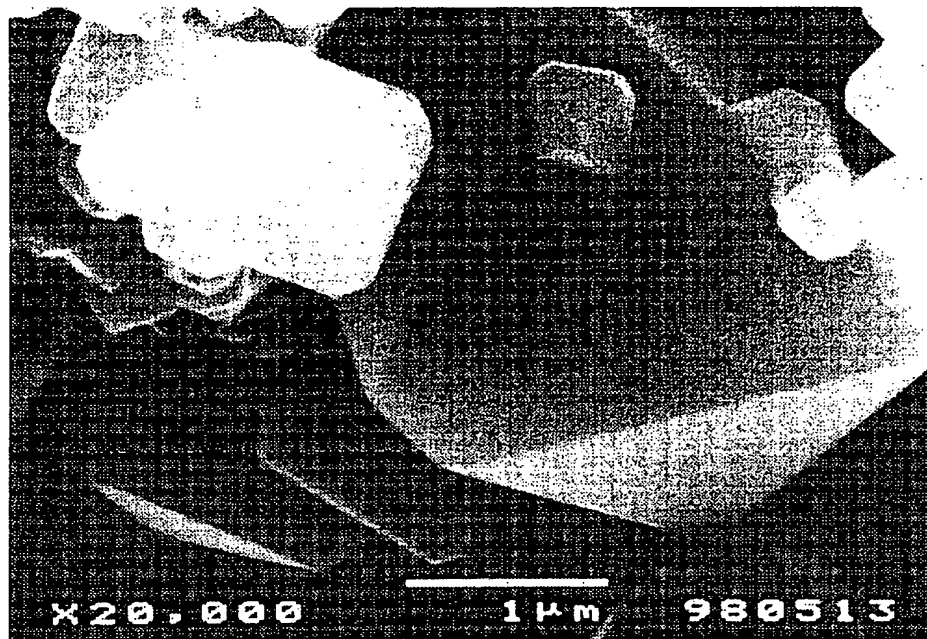
【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶H 0 1 M 4/58
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
10/40

Z